

Ekospoiwa geopolimerowe



prof. nadzw. dr hab.
TOMASZ Z. BŁASZCZYŃSKI
Eur Ing, CEng, MIStructE
ORCID: 0000-0003-3177-9654



dr inż.
MACIEJ R. KRÓL
Politechnika Koszalińska
Wydział Inżynierii Lądowej, Środowiska i Geodezji
ORCID: 0000-0002-8459-2837

Artykuł skupia się na aktualnych i dostępnych właściwościach materiałów zwanych zielonymi spoiwami, które przedstawiane są przez badaczy zajmujących się prezentowaną tematyką, a także na właściwościach uzyskanych w trakcie autorskich badań.

Geopolimery materiałem przyszłości

Cement zaraz po pitnej wodzie jest drugim pod względem wielkości zużycia przez człowieka produktem. Jest zatem najpopularniejszym materiałem używanym w budownictwie. Jego produkcja wrażliwa z roku na rok (rys. 1.) [1–5]. Przewidywania dotyczące światowej produkcji zawierają spekulacje,

że do 2030 r. poziom produkcji mógł zanotować wzrost z wytwarzanych w 2016 r. 4,2 mld ton do ponad 5,1 mld ton. Byłaby to głównie zasługa regionów rozwijających się. Są to kraje wschodniej i południowej Azji oraz kraje Ameryki Południowej i Afryki. Krajami aktualnie przodującymi w tym zakresie są oczywiście Chiny, Indie oraz Brazylia. Ogólnoświatowa sytuacja społeczno-

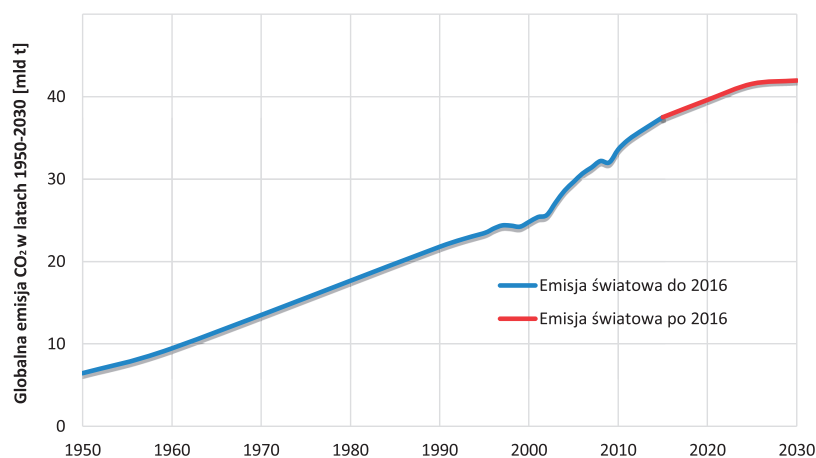
gospodarcza, a właściwie decyzje rządów rzutujące na nią, znacząco obniżyły ilości produkcji, która w 2021 zanotowała i tak wysoki poziom 4,1 mld ton. Niemniej jednak, pomimo chwilowego utrzymania produkcji na podobnym poziomie, spekulacje odnośnie do kolejnych lat wskazują dalszy wzrost produkcji.

Kolejne półtorej dekady ma przynieść dalszy wzrost produkcji cementu. Ilość wytwarzanego cementu, pomimo trudnej sytuacji społeczno-gospodarczej w roku 2020, do roku 2030 może nadal przekroczyć 5 mld ton. Ta niewyobrażalna na początku XXI wieku wartość byłaby zdecydowanie większa, gdyby nie zahamowania gospodarcze spowodowane kolejnymi kryzysami. Widoczne załamanie na wykresie linii trendu w roku 2016 zmniejsza coroczny przyrost wytworzonego klinkieru na świecie oraz produkcji CO₂ (rys. 2.).

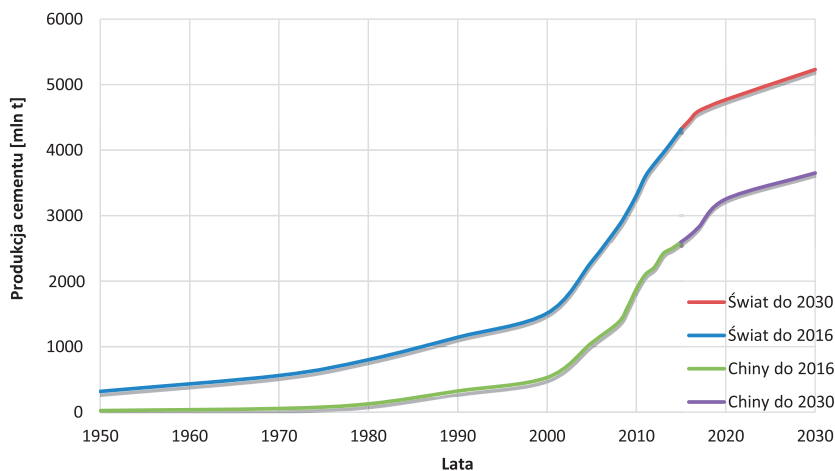
Produkcja cementu w Chinach stanowi obecnie (dane na 2016 r.) ponad 60% światowej wielkości. Zgodnie z informacjami oraz spekulacjami dotyczącymi światowej produkcji wielkość ta na przestrzeni ostatnich 65 lat wzrosła z 7,6% i wielce prawdopodobne jest, że za 15 lat, tj. w roku 2030, osiągnie niemal 70% produkcji światowej.

W ciągu dziesięciu tysięcy lat poziom głównego gazu cieplarnianego w atmosferze był stały i wahał się pomiędzy 260 a 280 ppm. Obecnie (rok 2021) w zależności od pory roku wynosi on około 410–420 ppm. Wzrost tego poziomu ma znaczący wpływ na temperaturę na naszym globie. Przekroczenie wartości 350 ppm powoduje proces ocieplenia, z którym nasza planeta nie może sobie samodzielnie poradzić. Obecnie, aby obniżyć zawartość CO₂ do wyznaczonej granicy, należałoby całkowicie przejść na ekologiczne źródła energii, co jest logistycznie niewykonalne. Ilość wprowadzanego dwutlenku węgla do atmosfery (rys. 2.) zgodnie z przedstawioną linią trendu wzrasta.

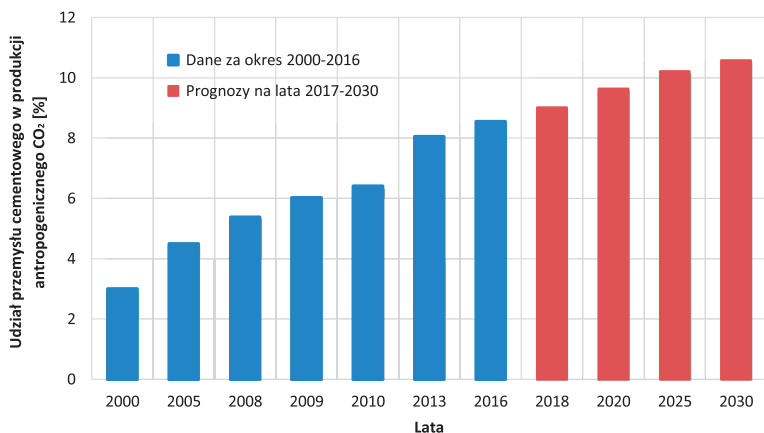
Jak już wspomniano, w budownictwie największym producentem dwutlenku węgla oraz substancji przeliczanych na ten gaz jest przemysł cementowy. Zapotrzebowanie na ogromne masy tego produktu w powiązaniu z ener-



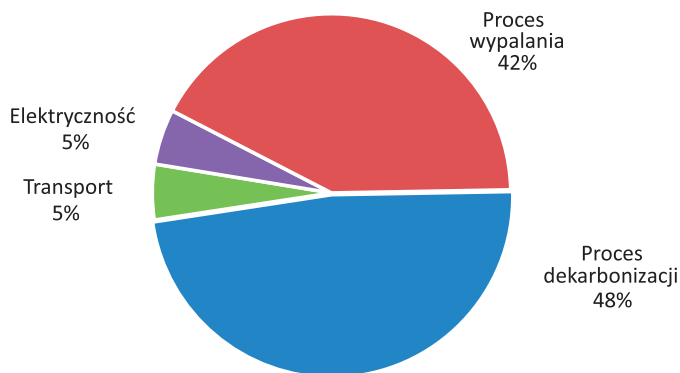
Rys. 2. Analiza globalnej emisji CO₂ spowodowanej spalaniem paliw kopalnych oraz produkcją cementu [1–5]



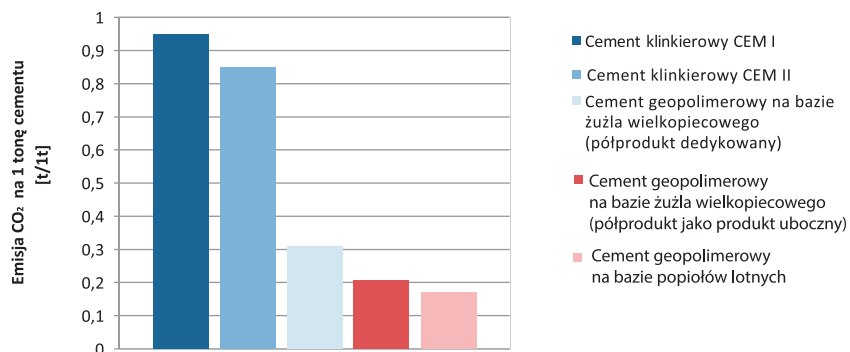
Rys. 1. Porównanie światowej produkcji cementu i produkcji państwa środka wraz z oczekiwaniami w tym zakresie [1–5]



Rys. 3. Udział przemysłu cementowego w produkcji CO₂ pochodzenia antropogenicznego [1–5]

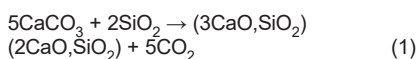


Rys. 4. Składowe bezpośredniej emisji CO₂ w procesie produkcji cementu klinkierowego [5]



Rys. 5. Porównanie średnich emisyjności dwutlenku węgla w przypadku cementów klinkierowych i geopolimerowych [8]

gochłonną technologią oraz procesem wypalania węgla wapnia (wzór 1) powoduje, że produkcja uwalnia ogromne ilości dwutlenku węgla do atmosfery.



Szacuje się, że sam proces generuje 0,55 t CO₂ na 1 t produkowanego cementu. Dodając do tego wartość 0,4 t związaną ze spalaniem paliw kopalnych, okazuje się, że dodając ślad węglowy cementu połączony z jego transportem, z łatwością przekraczamy 1 t CO₂ na 1 t wytwarzanego cementu. Europejskie stowarzyszenia producentów cemen-

tu wychodzą naprzeciw wymaganiom dotyczącym redukcji CO₂. Obostrzenia emisji gazów cieplarnianych nałożone przez Radę Europejską wymuszają dążenie producentów do tego, aby produkowany cement stał się coraz bardziej ekologiczny. Wymagania te odnoszą się jedynie do cementu produkowanego na obszarze Unii Europejskiej, tzn. do ilości cementu ok. 4% produkcji światowej. Oznacza to, że bardzo restrykcyjne wytyczne odnośnie do produkcji ekologicznych cementów klinkierowych, nawet przy ich pełnym wdrożeniu, będą niemal nieodczuwalne w światowym zestawieniu opisującym procentowy udział przemysłu cementowego w produkcji dwutlenku wę-

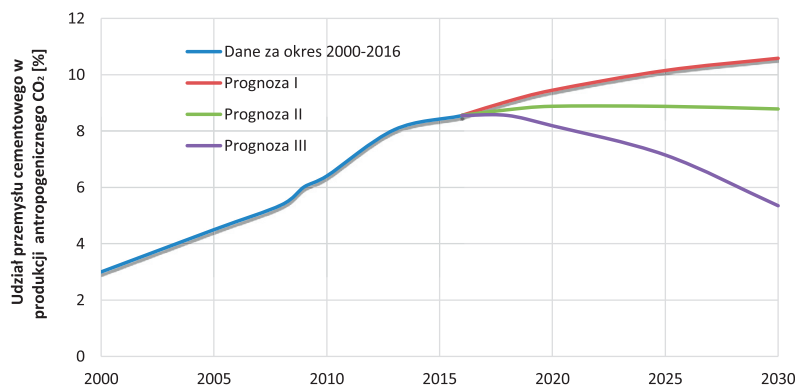
gla (rys. 3). Stąd też, analizując emisję CO₂ spowodowaną wytwarzaniem spoiw klinkierowych, największą znaczącą redukcję emisji można uzyskać ze względu na zastosowanie paliw alternatywnych. Niemniej jednak technologia otrzymywania cementu związana jest z uzyskaniem bardzo wysokiej temperatury, która w zależności od strefy pieca węglowego osiąga nawet 1450°C. Użycie do tego paliw alternatywnych jest technologicznie kłopotliwe i obecnie tylko częściowo zastępuje paliwa kopalniane.

Możliwość działań w celu sprawienia, żeby przemysł cementowy był bardziej ekonomiczny i zarazem ekologiczny, jest wiele. Niestety nie wszystkie zabiegi dają możliwość znaczącej redukcji wytwarzanych gazów cieplarnianych. Względna redukcja zużycia energii na transport czy jej wykorzystanie przy procesie i utrzymaniu przemysłu w postaci elektryczności nawet o 20, czy 30% zmniejszy całkowitą redukcję jedynie o 2–3%. Ponadto sam proces produkcji związany z kalcynacją, który nie może być zmieniony, nie daje możliwości zredukowania prawie połowy wartości CO₂ przypisanego do cementu klinkierowego (rys. 4.) [5].

Postawienie czołowych producentów cementu przed wymaganiami Unii Europejskiej sprawiło, że zmuszeni oni zostali do radykalnych działań w kierunku ekologii. W tym celu zastosowano zasadę logistyki odzysku. Zakłada ona planowanie, kontrolę i implementację przepływu dóbr w sposób efektywny, tzn. tak, aby możliwe było całkowite lub ponowne ich wykorzystanie. Przejawia się to w odejściu od produkcji cementów czystych tzn. typu CEM I na rzecz cementów żużlowych czy wieloskładnikowych typu CEM II–V. Drugim zabiegiem jest wykorzystanie paliw alternatywnych do uzyskania wysokich temperatur w piecu cementowym. W związku z powyższym możliwa będzie redukcja emisji bezpośredniej CO₂, która z wartości 1 t może być obniżona nawet do 0,8 czy 0,7 t na 1 t produktu. Rozwiązaniem tego problemu jest ewolucja technologiczna w zakresie zmiany spoiwa cementowego. Spoiwa geopolimerowe [6, 7], których rozwój można obecnie zaobserwować, dają jednak dużo większe w porównaniu do cementów klinkierowych możliwości pod względem redukcji dwutlenku węgla (rys. 5.).

W zależności od zastosowanego produktu do wytworzenia spoiwa geopolimerowego redukcja emisji dwutlenku węgla może dojść nawet do 85% względem cementu klinkierowego CEM I [8,10]. Tak potężne wartości redukcji dwutlenku węgla nigdy nie będą możliwe do uzyskania w przypadku obecnie używanych spoiw klinkierowych.

Oprócz aspektu ekologicznego produkty i cementy geopolimerowe pod żadnym względem nie ustępują cementom klinkierowym. Co więcej, pod niemal każdym względem wykazują właściwości dużo korzystniejsze i bar-



Rys. 6. Prognozy udziału emisji CO₂ względem światowej produkcji [1–5]

dziej pożądane w budownictwie [7, 8]. Zarówno pod względem wytrzymałościowym, jak i odpornością na warunki środowiskowe, w tym oddziaływania niskiej i wysokiej temperatury oraz środowisk agresywnych. Jak już stwierdzono, najpopularniejszym materiałem stosowanym do wytwarzania spoiw glino-krzemianowych mógłby być obecnie popiół lotny. Wiadomo, że istnieją inne produkty, które można zastosować do produkcji geopolimerów, tj. zarówno metakaolin, jak i tufy powulkaniczne. Niemniej jednak ogromne ilości popiołów lotnych, które zalegają na hałdach elektrociepłowni, stanowią wyzwanie pod względem zastosowania ich w rozwijającej się technologii zielonych spoiw. Podobnie jest w przypadku żużla wielkopieczowego. Obydwa te materiały są jedynie produktami ubocznymi, a ich wykorzystanie oprócz zagospodarowania ogromnych ilości zalegających na hałdach po zastosowaniu ich do wytwarzania spoiw geopolimerowych daje możliwość ochrony środowiska.

Wdrożenie technologii spoiw geopolimerowych może znacznie obniżyć stężenie CO₂ w atmosferze (rys. 6.). Biorąc pod uwagę, że corocznie niemal 10% produkcji cementu może zostać zastąpiona przez spoiwa geopolimerowe na bazie popiołów lotnych i mielonego żużla wielkopieczowego (prognoza I), a tylko z tego względu sama emisja CO₂ może spaść o 8,5% względem wcześniejszych przewidywań (rys. 3.).

Prognozy udziału emisji dwutlenku węgla zostały opracowane na podstawie danych dotyczących przewidywanej produkcji cementu w latach 2017–2030. Emisja dwutlenku węgla przypadająca na 1 t wyprodukowanego cementu została założona na poziomie z roku 2016. W światowej produkcji założono stałą wartość emisji spowodowaną spalaniem paliw kopalnych. W prognozie I nie uwzględniono znaczącego wprowadzania spoiw geopolimerowych. Ich udział ogranicza się do produkcji materiałów wyspecjalizowanych i produkcji realizowanej przez niewielkie koncerny wykorzystujące już technologię spoiw geopolimerowych. Koncepcja prognozy II uwzględnia zastąpienie 25% wytwarzanego cementu klinkierowego spoiwem geopolimerowym wytwarzanym z substancji odpadowych, takich jak popioły lotne i żużle wielkopieczowe pochodzące z bieżącej produkcji. Koncepcja III zakłada natomiast, że co najmniej połowa produkcji cementu zostanie zastąpiona spoiwem geopolimerowym wytwarzanym zarówno z materiałów odpadowych, jak i materiałem dedykowanym, tj. wytwarzanym specjalnie na potrzeby produkcji geopolimerów. Jak widać, już przy prognozie II dochodzi do zatrzymania wzrostu produkcji dwutlenku węgla, natomiast przy prognozie III wartość wprowadzanego do atmosfery gazu cieplarnianego mimo ogromnych ilości wytwarzanego cementu notuje tendencję spadkową. Przedstawiona symulacja jest tylko jedną z możliwych do zastosowania

w celu ochrony środowiska przed niekorzystnym wpływem gazów cieplarnianych. Pewne jest, że problem efektu cieplarnianego nigdy nie zostanie rozwiązany bez wprowadzenia odpowiednich regulacji prawnych. Co istotne, to nie kraje wysoko rozwinięte a te, które dopiero wchodzi w fazę industrializmu, powodują największe emisje CO₂. Tu powstaje spór dotyczący tego, kto powinien wziąć na swoje barki odpowiedzialność za zaistniałą sytuację. Najbliższe lata nie przyniosą zapewne wielkich zmian w aspekcie wdrożenia tej nowej technologii. Musi minąć jeszcze dużo czasu połączonego z ogromnym nakładem pracy i badań, zanim omawiane w artykule prognozy będą mogły wejść w życie. Do tego czasu pozostaje nam wierzyć, że ogromna ilość pracy włożona w propagowanie świadomości ekologicznej zaprocentuje w zmianie podejścia i aktywizacji do działań w trosce o środowisko.

Dostępny stan wiedzy na temat właściwości spoiw geopolimerowych

Mechaniczne właściwości spoiw glino-krzemianowych mogą być modyfikowane w bardzo szerokim zakresie. Wpływ na to ma szereg czynników, takich jak rozdrobnienie substratu, stopień zeszklenia fazy glinokrzemianów, stężenie i rodzaj zastosowanego aktywatora, a także warunki cieplno-wilgotnościowe, w których zaprawa lub beton dojrzewają. Nie bez wpływu na właściwości wytrzymałościowe jest szereg zabiegów stosowanych również w przypadku spoiw klinkierowych. Mowa tu o zastosowaniu dodatków i domieszek do cementów.

W zależności od zastosowanego substratu zakres wytrzymałości na ściskanie waha się w przedziale pomiędzy 10, a nawet 120 MPa (dla naturalnych warunków dojrzewania) i wartości przekraczających 150 MPa (w przypadku zastosowania autoklawizacji) (tab. 1.) [11, 17]. Dostępne badania nad betonami geopolimerowymi dowiodły, że do betonów na bazie tego rodzaju spoiw można stosować kruszywa zawierające znacznie większą ilość frakcji pyłastych. Dzieje się tak dlatego, że silnie alkaliczne środowisko powstawania cementu reaguje z minerałami ilastymi obecnymi w kruszywach. Dochodzi do powstania nierozpuszczalnych glinokrzemianów o budowie analogicznej do naturalnych zeolitów [11, 12]. Dzięki temu w technologii betonów geopolimerowych możliwe jest stosowanie kruszywa o frakcji znacznie drobniejszej, niż ma to miejsce w betonach na bazie cementów klinkierowych.

Spoiwa geopolimerowe są coraz powszechniej stosowane w innych gałęziach przemysłu, np. w odlewnictwie. Ta gałąź przemysłu, w przeciwieństwie do budownictwa, jest o wiele bardziej elastyczna w kwestii wprowadzania zmian i innowacji. Spoiwa geopolimerowe wykorzystuje się do produkcji rdze-

Tab. 1. Wytrzymałość materiałów powstałych na bazie aktywowanych alkalicznie popiołów lotnych dojrzewających w temperaturze 80°C przez pierwsze 12 h, następnie w warunkach powietrzno-suchych [11] (wg receptur z [11])

Rodzaj materiału geopolimerowego	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]		
	po 2 dniach	po 28 dniach	po 180 dniach
Zaprawa	32	44	53
Beton	31*	55	58
Pasta	95	138	152

* – wytrzymałość określona po 7 dniach od wykonania zarubu

Tab. 2. Skład mineralny cementu geopolimerowego [11]

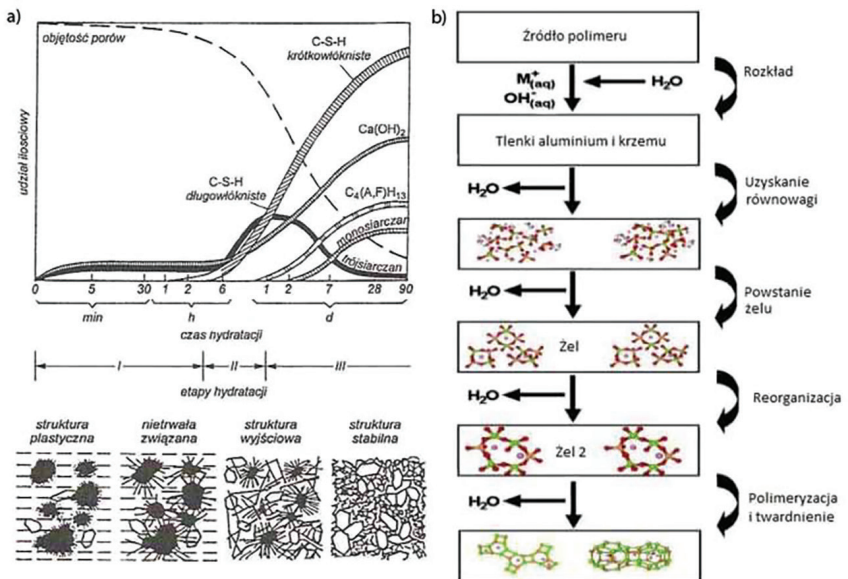
Skład mineralny	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O	MgO	SO ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅
Zawartość procentowa	53,7	32,9	5,5	2,1	1,84	1,76	0,92	0,46	0,37	0,15

Tab. 3. Skład mineralny cementu portlandzkiego [22]

Skład mineralny	3CaO•SiO ₂	2CaO•SiO ₂	3CaO•Al ₂ O ₃	4CaO•Al ₂ O ₃ •Fe ₂ O ₃	CaSO ₄ •2H ₂ O
Zawartość procentowa	50	25	10	10	5

ni do odlewania ciśnieniowego oraz odlewów z wtopionymi częściami metalowymi. Aktualnie również w Republice Czeskiej został opracowany nowy układ wypełniający na bazie spoiwa geopolimerowego, który mógłby zastąpić stosowane dotychczas szkło wodne. Nowy wypełniacz przejawia cechy znacznie lepsze niż te, które uzyskiwano wskutek żelowania się szkła wodnego. Sam proces żelowania znacznie się różni od przebiegu polimeryzacji. Polega on na działaniu utwardzacza estrowego na szkło wodne, które po danym czasie, zależnym od stopnia stężenia, tworzy żel, który jest stały i elastyczny. Proces powstania geopolimeru jest analogiczny do tego przy powstawaniu betonu geopolimerowego i bazuje na procesie polimeryzacji. Kolejną różnicą widoczną jest w rodzaju destrukcji, jakiej ulegają połączenia obu materiałów. Żel szkła wodnego ma niższą wytrzymałość, w związku z tym charakter zniszczenia jest kohezynny, tzn. dochodzi do zerwania połączenia ze względu na utratę wytrzymałości samego spoiwa. W przypadku geopolimeru rozszczenie cząstek ma charakter adhezywny, tzn. nie dochodzi do rozerwania spoiwa, a tylko do odwarowania go od łączonych cząstek.

Niemniej jednak zastosowanie spoiw geopolimerowych nie ogranicza się do przemysłu hutniczego czy metalurgicznego, ale coraz powszechniej jest stosowane w budownictwie. Przewodnicy w tej technologii, Australijczycy, stosują betony geopolimerowe na co dzień. Obecnie mogą się pochwalić wieloma wielkogabarytowymi inwestycjami wykonanymi przy użyciu wyłącznie tego betonu. Przy rozwoju tej technologii pracują od lat również polscy naukowcy [13–16], a także Czesi [17] i Francuzi [18]. Niemniej jednak wszyscy oni uznają, że cementy geopolimerowe wytworzone na bazie popiołów lotnych wapniowych (>4% CaO) nie mogą konkurować z tymi wytworzonymi na dużo lepszych pod względem zastosowania w budownictwie popiołach lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennego (<4% CaO). Do syntezy geopolimerów zalecane są jedynie popioły klasy F, które zawierają mniej niż 4% tlenu wapnia. Większa zawartość wapna palonego komplikuje proces wytwarzania, co wynika ze wzrostu temperatury [19, 20]. Dlatego też przedstawione badania za cel postawiły sobie próbę wykorzystania nieprzydatnych popiołów wapniowych



Rys. 7. Zestawienie faz a) hydratacji cementu portlandzkiego [22], b) polimeryzacji [23]

jako produktu możliwego do zastosowania w technologii spoiw glino-krzemianowych [29].

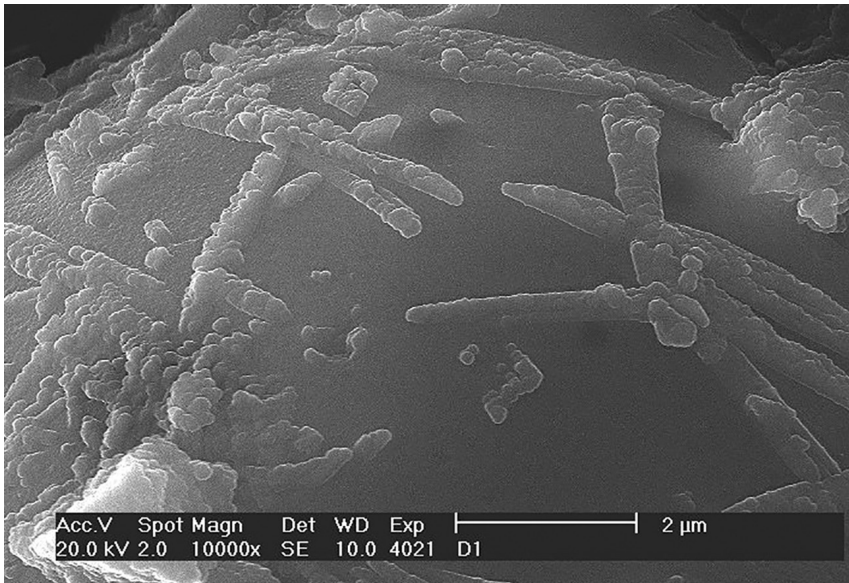
Zastosowanie geopolimerów w budownictwie polega głównie na wytwarzaniu z nich betonu, który zamiast klasycznego cementu zawierałby spoiwo powstałe na bazie glinokrzemianów. Główną różnicą obu spoiw jest rodzaj reakcji chemicznej powodującej ich twardnienie i zmianę plastycznej mieszanki betonowej w ciało stałe. Porównajmy różnicę w składzie klasycznego cementu i najpopularniejszego geopolimeru używanego do wytwarzania mieszanki betonowej, jakim jest popiół lotny. Uśrednioną zawartość mineralnych w popiołach lotnych wytworzonych ze spalania węgla kamiennego w jednej z elektrowni przedstawia tab. 2.

Jak wynika z zestawienia tab. 2 i 3., składy mineralne dwóch porównywanych materiałów znacznie się różnią. Podstawą składu geopolimeru są tlenki krzemu oraz glinu. Domieszki kationów metali takich jak sód czy potas stanowią tutaj materiał stabilizujący. W przypadku cementu portlandzkiego sytuacja wygląda inaczej. Głównym składnikiem są trój- i dwuwapniowe krzemiany, zwane alitem i belitem, oraz glinianów trójwapniowy, które łącznie, w zależności od składu masy klinkierowej, stanowią nawet do 90% jego objętości [22]. Czyści cement portlandzki jest wolny od domieszek innych tlenków ze względu na fakt, że wy-

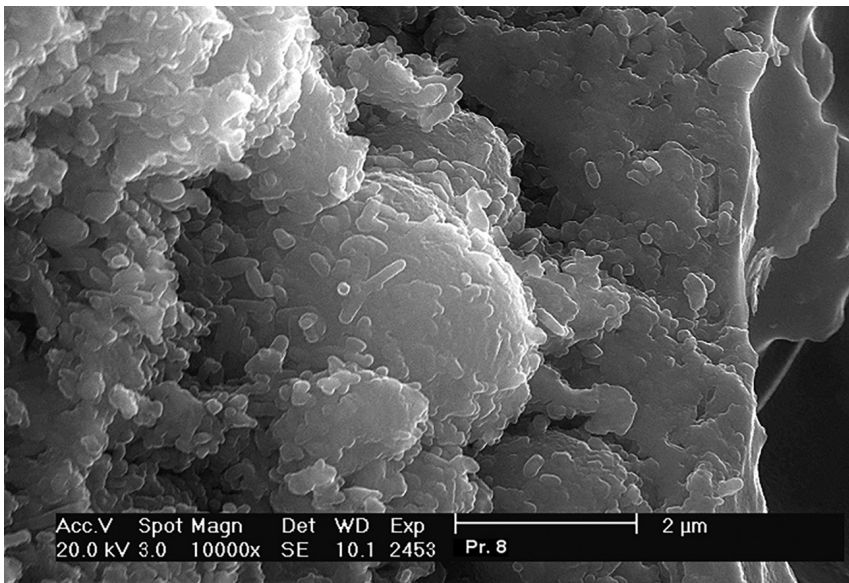
palany jest z materiałów odpowiednio segregowanych i dobieganych. Geopolimer powstaje zaś na bazie popiołów lotnych, które są jedynie materiałem ubocznym procesu spalania węgla.

Klasyczne cementy wiążą dzięki szczególniemu zjawisku solwatacji, jakim jest uwodnienie, zwane inaczej hydratacją. Jest to proces złożony ze względu na nakładanie się na siebie i wzajemny wpływ reagujących z wodą poszczególnych faz klinkierowych. Całkowity proces hydratacji składa się z trzech podstawowych etapów, rozpoczynając się od rozpuszczenia w wodzie związków rozpuszczalnych, czyli hydratacji właściwej, która polega na utworzeniu pierwotnej fazy w stanie koloidalnym (powstanie masy plastycznej) oraz krystalizacji produktów hydratacji (twardnienie masy plastycznej). Początkowy etap hydratacji właściwej cementu jest związany przede wszystkim z fazą C3A [22]. W wyniku szybkiej reakcji tej fazy zostają wytworzone duże kryształy uwodnionych glinianów wapniowych (rys. 7a). Wszystkie etapy hydratacji, w porównaniu z wiązaniem mieszanki polimerowej, zostały dokładnie przedstawione na rys. 7.

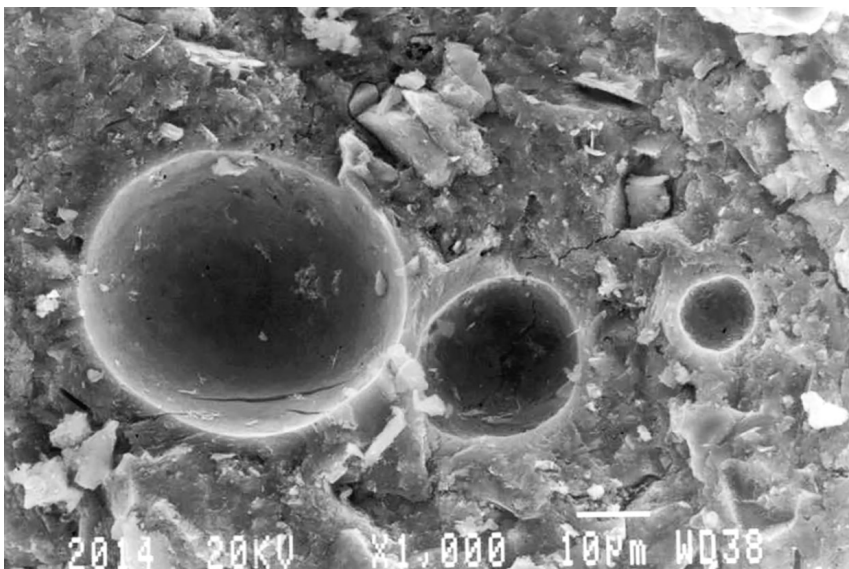
Jak widać z rys. 7., w procesie powstawania betonu na bazie geopolimerów sytuacja wygląda inaczej niż w przypadku betonu na cementie portlandzkim. W przypadku betonu na bazie geopolimerów cały proces, zwany potocznie



Rys. 8. Początkowa faza zaczynu polimerowego [11]



Rys. 9. Końcowa faza zaczynu polimerowego [11]



Rys. 10. Struktura betonu na bazie cementu portlandzkiego [22]

polimeryzacja, składa się z szeregu reakcji nieprzenikających się wzajemnie, lecz następujących po sobie. W każdej z faz zauważamy stopniowe wydzielanie się początkowo dodanej wody, co jest zjawiskiem charakterystycznym procesu polimeryzacji [24]. Substancja, która pierwotnie jest proszkiem, wchodzi w fazę żelu, aby następnie po rozpoczęciu polimeryzacji właściwie stać się ciałem stałym [25]. Dokładny schemat przedstawiono na rys. 7b. Oczywiście przejście do kolejnej fazy i możliwość tworzenia coraz większych i znacząco wytrzymalszych aglomeratów zależeć może od niezależnych, a także przenikających się wzajemnie czynników. Zaliczyć można do nich między innymi skład mineralny, rodzaj i ilość domieszek pozostałych minerałów wchodzących w skład suchej mieszanki, a także sam proces geopolimeryzacji czy warunki, w jakich ona zachodzi.

Odmienny proces wiązania dwóch przedstawionych spoiw różnicuje badane materiały pod względem parametrów wytrzymałościowych. Proces polimeryzacji jest znacznie gwałtowniejszy, co przekłada się na uzyskanie przez beton geopolimerowy nominalnych wytrzymałości szybciej, niż to się ma w przypadku betonu cementowego. Co więcej, wiązania polimerowe zapewniają mieszance betonowej uzyskanie wytrzymałości na poziomie 2-, 3-krotnie wyższym w porównaniu do wytrzymałości klasycznego betonu na bazie cementu portlandzkiego [22, 25]. Dalej przedstawiono strukturę zaczynu polimerowego w momencie wiązania (rys. 8.), i po 28 dniach od chwili przygotowania (rys. 9.) oraz betonu na spoiwie cementowym (rys. 10.).

Pierwszym i najprostszym sposobem uzyskania spoiwa geopolimerowego do wytwarzania betonu jest zastosowanie do tego popiołów lotnych, które są produktem ubocznym w procesie spalania węgla w elektrowniach węglowych. Istnieją już opracowane składy mieszanek pozwalające uzyskać beton wysokiej wytrzymałości. Dokładne badania przeprowadzone m.in. w czeskich laboratoriach, w trakcie których przeanalizowano cechy betonu powstałego na bazie spoiwa geopolimerowego uzyskanego poprzez reakcje aktywatora alkaicznego (w postaci wodorotlenku sodu oraz krzemianu sodowego), działającego na produkt uboczny spalania węgla kamiennego, wykazały, że beton ten odbiega cechami od tego powstałego na bazie cementu portlandzkiego [21]. Oto główne różnice właściwości, jakie zostały zauważone podczas szeregu badań, jakim został poddany beton geopolimerowy:

- Struktura geopolimerów uzyskanych z popiołów lotnych to głównie $AlQ_4(4Si)$, $SiQ_4(4Al)$ oraz $SiQ_4(4Al)$.
- Geopolimer uzyskany na bazie popiołów lotnych jest materiałem mocno porowatym, co determinuje jego wytrzymałość. Dodatki w postaci materiałów zawierających Ca, takich jak gips, znacznie redukują porowatość tego materiału.

- Beton wytworzony na bazie spoiwa geopolimerowego nie poddaje się zjawisku powstawania rys skurczowych; ponadto stosunek wytrzymałości na ściskanie do wartości wytrzymałości na rozciąganie waha się w granicach 10:5,5, gdzie w przypadku klasycznego betonu cementowego stosunek ten szacuje się na 10:1–10:1,5 [26].
- Cechy reologiczne są odmienne od tych występujących w betonach na cementie portlandzkim, zauważono zwiększenie odporności betonu na korozję chemiczną oraz na działanie niskich temperatur.
- Nie obserwuje się zmiany struktury warstwy kontaktowej na granicy spoiwa oraz zbrojenia, tak jak się to dzieje przy użyciu klasycznego cementu portlandzkiego.

Podsumowanie

Z przytoczonych i dostępnych badań przeprowadzanych niezależnie na całym świecie, a także z badań autorskich, wynika, że technologia spoiw geopolimerowych otwiera nowe możliwości ochrony środowiska i sprawia, że przemysł cementowy będzie możliwy do określenia jako ekologiczny. Niemniej jednak problem efektu cieplarnianego nigdy nie zostanie rozwiązany bez regulacji prawnych. Spowodowane jest to tym, że wielkie przedsiębiorstwa nie będą zainteresowane ochroną środowiska tak długo, jak nie zostaną do tego zmuszone. O problemie globalnego ocieplenia i sprzyjającej temu faktowi produkcji cementu klinkierowego pisano już w roku 1994 r. Wtedy to Joseph Davidovits spekulował na temat wzrostu produkcji z 1 mld ton do 3,5 mld w roku 2014. Spekulacje te nie były jednak trafne, gdyż rzeczywista produkcja w roku 2014 była jeszcze większa i wyniosła ponad 4 mld ton [26]. Od tamtej pory minęło ponad 20 lat, a w kwestii rozwoju spoiw ekologicznych zrobiono naprawdę niewiele. Walka o zachowanie naszej planety w stanie nadającym się do życia będzie się rozgrywać na wszystkich możliwych polach. Nie tylko przemysł budowlany, ale i energetyczny, metalurgiczny oraz transportowy powinny stawić czoła temu problemowi. W związku z tym czynnikiem negatywnym jest nie tyle emisyjność technologii cementu klinkierowego, ile aktualny brak technologii, które pozwalają to zmienić. Zatem zagadnieniem, z jakim powinniśmy się zmierzyć, jest wdrożenie zabiegów pozwalających na absorpcję CO₂ z atmosfery. Według danych Nature Geosciences 9,5 mld ton dwutlenku węgla może zostać corocznie pochłonięte przez środowisko lądowe, kolejne 8,8 mld absorbuje fauna i flora powierzchni oceanicznych oraz morskich. Innym przykładem redukcji CO₂ w atmosferze jest zastosowanie kruszywa recyklingowego [27], które w połączeniu ze zjawiskiem odwrotnym zachodzącym przy produkcji cementu, czyli karbonatyzacją, jest w stanie pochłonąć dwutlenek węgla z atmosfery.

Czas karbonatyzacji betonu może wynieść nawet 1000 lat. Intensywność tego procesu jest jednak największa w trakcie pierwszych 50 lat. Proces ten zależy od frakcji pokruszonego betonu. Jest to tylko jedna z wielu stojących przed nami możliwości. Świadomość ekologiczna w tej kwestii jest szalenie istotna [28]. Pytanie brzmi, czy będziemy na tyle odpowiedzialni, by podjąć wyzwanie walki o otaczające nas i będące jednocześnie naszym domem, środowisko.

Bibliografia:

- [1] D.M. Roy, R.I.A. Malek, Hydration of slag cement, Mineral Admixtures in Cement and Concrete, vol. 4, ABI Books Pvt. Ltd, New Delhi, 1993, 84–117.
- [2] Cembureau, Activity Report, The Cement Sector a Strategic Contributor to Europe's Future, Brussels, 2016.
- [3] Stowarzyszenie Producentów Betonu Towarowego w Polsce: Podsumowanie rynku betonowego w Polsce, Kraków 2016.
- [4] Vital Climate Graphics UNEP/GRID-Arendal – Publications – Vital Climate Change Graphics.
- [5] K.L. Denman, G. Brasseur, Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry United Kingdom and New York, NY, USA, Cambridge University Press. ISBN 978-0-521-88009-1, 2007.
- [6] K. Humphreys, M. Mahasenan, Toward a Sustainable Cement Industry: Climate Change, World Business Council for Sustainable Development, 2002.
- [7] T. Błaszczczyński, M. Król, Geopolimery w Budownictwie, „Izolacje”, 5/2013, 38–44.
- [8] T. Błaszczczyński, M. Król, Ekobeton geopolimerowe, „Materiały Budowlane”, 11/2013, 23–26.
- [9] T. Błaszczczyński, M. Król, Właściwości fibrogeopolimerów, „Izolacje”, 9/2013, 43–46.
- [10] B.C. McLellan, R.P. Williams, J. Lay, A. van Riessen, G.D. Corder, Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement, Journal of Cleaner Production 2011, 1080–1090.
- [11] F. Škvára, Alkali activated material – geopolymer, In: Proc. 2007 – Intern. Conf. Alkali activated materials Praha 2007, 661–677.
- [12] P.S. Singh, T. Bastow, M. Trigg, Outstanding problems posed by nonpolymeric particulates in the synthesis of a well-structured geopolymeric material, Cement and Concrete Research, No 10, 2004, 1943–1947.
- [13] J. Deja, Trwałość zapraw i betonów żużlowo-alkalicznych, „Ceramika”, Vol. 83, Kraków 2004.
- [14] J. Małolepszy, Wpływ rozdrabniania granulowanych żużli wielkopiecowych na własności betonów bezklinkierowych, Riepublikanckaja Konferencija, Kijów 1982, 24–26.
- [15] J. Deja, J. Małolepszy, Resistance of alkali-activated slag mortars to chloride solution, Third International Conference Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolamic Concrete, CAN-MET/ACI Trondheim, Norway, 1989, 1547–1563.
- [16] J. Mikula, Nowoczesne materiały kompozytowe przyjazne środowisku. Rozwiązania proekologiczne w zakresie produkcji, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2014.
- [17] F. Skvara, J. Doležal, P. Svoboda, L. Kopecký et al., Concrete based on fly ash geopolymers, ICT Prague, Faculty of Chemical Technology, Dept. of Glass and Ceramics, Czech Technical University, Faculty of Civil Engineering, Dept. of Building Technology, Betonconsult, Praha.
- [18] J. Davidovits, Geopolymer Chemistry and Applications, 3rd ed., Institut Geopolymere, Saint-Quentin, France, 2011.
- [19] J. Davidovits, Geopolymers Inorganic polymeric new materials [w:] Journal of Thermal Analysis, Vol. 37, 1991, 1633–1656.
- [20] Geopolymers. Structure, processing, properties and industrial applications, pod redakcją: Provis J. L., van Deventer J. S., CRC Press, 2009.
- [21] F. Škvára, J. Doležal, P. Svoboda, L. Kopecký, S. Pawlasová, M. Lucuk, K. Dvořáček, M. Beksa, L. Myšková, R. Šulc, Concrete based on fly ash geopolymers, IBAUSIL, Weimar 2006.
- [22] W. Kurdowski, Chemia cementu i betonu, Polski Cement Sp. z o.o., Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010.
- [23] D. Hardjito, S.E. Wallah, D.M.J. Sumajouw, B. Rangan, On the development of fly ash based geopolymer concrete. ACI Material Journal, 2005.
- [24] T. Błaszczczyński, A. Łowińska-Kluge, Experimental investigations and assessment of damages in case of swimming-pool repairs, Archives of Civil and Mechanical Engineering, 1, 2007, 5–20.
- [25] S. Gupta, Durability of Fly ash Based Geopolymer Concrete, National University of Singapore, 2009.
- [26] T. Błaszczczyński, M. Król, Beton a problem redukcji emisji dwutlenku węgla, „Izolacje”, 3/2014, 28–30.
- [27] B. Zając, I. Gołębińska, Możliwość redukcji CO₂ przez zastosowanie betonu zrównoważonego i kruszywa recyklingowego, „Inżynieria i aparatura chemiczna” 5/2012, 262–264.

[28]. I. Piecuch, T. Piecuch, Environmental Education and Its Social Effects. Annual Set - The Environment Protection 2013,46(9): 1561–8.

[29] Błaszczczyński Z. Tomasz, Król R. Maciej, 2021, Właściwości spoiw geopolimerowych na bazie lotnych popiołów wapienych, „Builder” 7 (288).

DOI: 10.5604/01.3001.0015.0421

PRAWIDŁOWY SPOSÓB CYTOWANIA
Błaszczczyński Z. Tomasz, Król R. Maciej, 2021, Ekospoiwa geopolimerowe, „Builder” 8 (289). DOI: 10.5604/01.3001.0015.0421

Streszczenie: Artykuł skupia się na aktualnych i dostępnych właściwościach materiałów zwanych zielonymi spoiwami, które przedstawiane są przez badaczy zajmujących się prezentowaną tematyką, a także właściwościach uzyskanych w trakcie, autorskich badań. Materiały te mogą być stosowane do produkcji spoiw aluminowo-krzemionkowych i zielonych betonów, znanych również jako betony geopolimery. Porównując nowe, ekologiczne spoiwa ze zwykłymi cementami portlandzkimi, stwierdza się znaczną możliwość zmniejszenia ilości głównego gazu cieplarnianego emitowanego do atmosfery (CO₂) od 3 do nawet 10 razy w zależności od rodzaju materiału wyjściowego stosowanego do produkcji nowego zielonego spoiwa. Głównym ekologicznym źródłem dającym możliwość pozyskania nowych materiałów jest wykorzystanie już dostępnych produktów, które powstają w procesie spalania węgla kamiennego czy wytapiania stali, czyli materiałów o niskiej zawartości wapna. Większość z nich jest już wykorzystywana w wielu gałęziach przemysłu. Są to głównie inżynieria lądowa, przemysł chemiczny lub rolnictwo. Przeprowadzone badania oparto na mało popularnym w inżynierii lądowej popiele lotnym.

Słowa kluczowe: zielone spoiwa geopolimerowe, aluminowo-krzemionkowe spoiwa, efekt cieplarniany

Abstract: EOPOLYMER ECOBINDERS This paper is focused on current and available properties of materials known as green binders which are presented by researchers dealing with the presented topic, as well as the properties obtained in the course of their own research. These materials can be used to produce aluminium-siliceous binders and green concretes known also as geopolymer concretes. Comparing new ecological binders to ordinary cements we can see huge possibility of reducing amount of main greenhouse gas which is emitted to atmosphere by 3 to even 10 times depending of substrate type used to new green material production. Main ecological source of new materials obtaining possibility is to use already available products which are created in coal combustion or steel smelting process. Most of them are already used in many branches of industry. They are mostly civil engineering, chemistry or agriculture. **Keywords:** green geopolymer binders, aluminium-silicate binders, green house effect